

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390116

研究課題名(和文) サブmeV分解電子スペクトルによる熱力学温度測定

研究課題名(英文) Thermodynamic temperature measurement by electron spectroscopy with sub-meV resolution

研究代表者

木下 郁雄(Kinoshita, Ikuo)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科(八景キャンパス)・准教授

研究者番号：60275021

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、表面局在の熱力学的温度(絶対温度)を測定する、非接触かつ目盛り校正の不要な温度計測技術、すなわち、固体中にある電子のフェルミ・ディラック分布測定を原理とした新たな温度計測技術の開発を目的とし、液体窒素で冷却したAu(110)単結晶表面における光電子分光によって測定された電子のエネルギー分布をフェルミ・ディラック分布で $\pm 2.1$  Kの精度でフィッティングでき、他のセンサー温度に一致する熱力学温度決定に成功した。

研究成果の概要(英文)：This research aims to develop a new technique to measure a surface-local thermodynamic temperature (absolute temperature) without contact to the object and any calibration, that is, Fermi-Dirac distribution measurement of electrons in solid surface. For the purpose of developing this temperature measurement technology, the energy distribution of electrons measured by photoelectron spectroscopy on the surface of Au (110) single crystal cooled with liquid nitrogen was fitted with Fermi-Dirac distribution in accuracy of  $\pm 2.1$  K. Successful determination of thermodynamic temperature was performed consistently with sensor temperature.

研究分野：表面電子物性

キーワード：熱力学温度 光電子分光 フェルミ・ディラック分布

## 1. 研究開始当初の背景

熱力学温度 ( $\tau = k_B T$ ;  $k_B$ : ボルツマン定数、 $T$ : 絶対温度 [K]) は対象系のエネルギー状態を示す非常に重要なパラメータである。基礎科学的研究分野においては、静的な表面構造や電子状態に加え、表面という熱浴の中での原子・分子の振動・回転といった熱力学的エネルギーを含めた議論は表面と原子・分子の相互作用の詳細な理解を可能にする。また、工学的研究分野においては、電子デバイスの熱履歴や発熱状態がデバイスの機能や信頼性に影響するため、表面数層に局在する温度を高精度で測定することが重要である。一方、熱電対や抵抗温度計などの温度センサでは、対象が熱容量の大きなバルク試料に限定され、また、赤外放射温度計では、対象表面の光学特性 (放射率) や外乱光の混入の影響を受けるため、薄膜材料などの表面数層に局在する熱力学温度を測定することは事実上不可能である。

フェルミ・ディラック (FD) 分布は固体内の電子のエネルギー分布を支配する。光電子分光によって金属表面などの電子エネルギースペクトルを測定し、そのエネルギー分布に FD 分布関数をフィッティングすることにより、熱力学温度を決定することが可能である。光電子分光による温度測定の先行研究は、極少数であるが報告されている [1, 2]。しかし、全て既存の電子エネルギー分析器を用いた測定であり、温度分解能は数十 K と大きく、実用的な温度精度 (1 K 未満) は実現されていない。研究代表者らはこれまで、温度計測技術のための初期段階的な実験として、既存の光電子分光装置を用いて、10 K ~ 300 K の温度範囲にある Cu(110) 表面の FD 分布測定を試行している [3]。その研究成果より、電子分光装置のエネルギー分解能が温度測定精度に対し支配的に影響していることが検証されている。申請者らはさらに、電子エネルギースペクトルから 1 K 以下の精度で熱力学温度を測定するために必要な光電子スペクトル測定のエネルギー分解能と電子検出感度を理論的に評価した [4]。25 K ~ 300 K の温度範囲で 1 K の温度精度を実現するには、2 meV 以下のエネルギー分解能と 1000 程度の S/N 比が必要であり、さらに低温度側ではより高いエネルギー分解能、高温側ではより高い S/N 比が必要であることを報告した。つまり、光電子スペクトルによる熱力学温度測定技術を確立するためには、1 meV 以下の極めて高感度高エネルギー分解能をもった電子エネルギー計測器の開発が不可欠である。さらに、既存装置では、FD 分布関数によるフィッティングに必要なエネルギー範囲の光電子スペクトルの 1 つを測定するためには、20 分程度の時間を要する。実用温度計測のためには、1 秒以下の時間分解を持つ新たな光電子スペクトル測定技術を確立することが課題となる。

## 2. 研究の目的

本研究は、表面局在の熱力学的温度 (絶対温度) を測定する、非接触かつ目盛り校正の不要な温度計測技術、すなわち、固体中にある電子のフェルミ・ディラック分布測定を原理とした新たな温度計測技術の開発を目的とする。具体的には、光電子分光によって測定される電子のエネルギー分布をフェルミ・ディラック分布でフィッティングし、温度測定の不確かさ 1 K 以下をもつ新規な熱力学温度計を開発することを目標とする。そのために、既存技術では実現困難な 1 meV 以下の高エネルギー分解能を有し、かつ、迅速なスペクトル測定が可能な電子分光装置を提案・試作し、その有効性を実証するとともに、SI トレサブルな温度標準を用いた不確かさの検証を行う。

熱力学温度  $T$  における熱平衡状態の電子ガスにおいて、フェルミ・ディラック (FD) 分布は、あるエネルギー  $\varepsilon$  における電子状態が占有される確率を与える [5]。

$$f(\varepsilon, T) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - E_F)/k_B T] + 1}$$

ここで  $k_B$  はボルツマン定数であり、 $E_F$  はフェルミエネルギーである。これは、結晶中の電子のエネルギー分布が熱力学的温度に依存することを示す [5]。

紫外線光電子分光法 (UPS) は、様々な材料の電子構造を調べるための強力なツールであり [6]、電子が占める基底状態から励起された電子を計数測定する。スペクトルのエネルギー分布は、状態密度 (DOS) を反映し、材料のバンド構造を明らかにする。Au(110) の光電子スペクトルには、-2 ~ -8 eV の高電子密度  $d$  バンドと、スペクトル中に広く分布する低電子密度  $s/p$  バンドが観測される [7]。ゼロ電子エネルギーの近くでは、階段状のエッジが観察される。この特徴は他の貴金属の光電子スペクトルにも見られ、DOS 中の電子占有率を表す [8, 9]。

貴金属のバンド計算によれば、フェルミエネルギー近傍の DOS はほぼ一定である。スペクトルの階段状エッジの形状を作っているのは、主に FD 分布であり、このステップ関数は、試料表面の熱力学的温度に強く依存する [10, 11]。したがって、光電子分光法は、熱力学温度を正確に測定する効率的な方法になり得る。この温度測定技術は、非接触熱力学的温度測定に対する新規かつ純粋に物理的なアプローチである。この測定技術を以後、“光電子温度計” と呼ぶ [12]。

本研究の“光電子温度計”は、表面数原子層から放出される電子のみを検出するため [13]、表面局在の温度センシング技術として、既存の温度センサでは困難とされる薄膜・ナノ表面での熱現象の解析を可能とする。また、FD 分布は物質の熱力学温度だけに依存し、個々の材料物性に依存しないことから、目盛

り校正の不要な絶対温度計測技術（一次温度計）となる。このことは、光電子温度計が超高真空を用いた表面分析装置に利用される他の実用温度計の校正の新たな標準温度計として利用可能なことを意味する。さらに、光電子放出は原理的に温度値に対する制約がないため、広範囲の温度測定が可能である。そして、他の温度計測のように一つの測定値（電気抵抗値など）から温度値を決定するのではなく、スペクトルを構成する多数のデータ群から一つの温度値を決定するため、温度精度の向上に極めて優位である。

### 3. 研究の方法

当初の目的のひとつとして、新規エネルギー分析器の開発があったが、電子検出部が未だ完成できていない。そこで、光電子スペクトルから熱力学温度を決定する技術の開発のために、電子エネルギー分析器の開発と平行して、他の共同研究施設を利用して光電子分光を行い、そのスペクトルから熱力学温度を決定する方法を開発した。

光電子分光法の実験は、九州シンクロトロン光研究センター（Saga Light Source）の BL10 の UHV チャンバーで行った。このチャンバーには、高分解能半球状電子エネルギーアナライザー（VG-Scienta R-400）が装備されている。光電子スペクトルは、 $h\nu = 40\text{eV}$  の励起ビームで測定した。十分な計数レートを得るために、分析装置のスリット幅および通過エネルギーをそれぞれ 0.3 mm および 10 eV に設定した。試料には Au(110) の単結晶を用いた。Au の単結晶の電子状態は Brillouin ゾーンの  $\Gamma - K$  でバンドが線形に交差し、状態密度 (DOS) がフェルミ付近でほぼ一定である。電子エネルギー分布を法線方向に測定し。試料表面は、UHV 条件下で、400 Å で Ar スパッタリングおよびアニーリングによって清浄化した。サンプルの清浄度および表面構造を、オージェ電子分光法および低エネルギー電子回折法でそれぞれ調べた。

試料は、液体冷媒の連続流を用いて低温システムを用いて冷却され、温度は測定において一定に保たれた。基準温度  $T_R$  は、サンプルホルダーに取り付けられたシリコン・ダイオード センサを使用してモニターした。これまでの研究では、エネルギー分解能と測定感度の影響について議論している。競合する因子が 2 つある。1 つは機器のエネルギー分解能である。低温ではエネルギー分解能による温度変化が顕著になる。他方、FD 関数の微分係数の温度依存性である。この方法の温度に対する感度に対応する最大  $df/dT$  は、より高い温度では小さくなる。簡単に述べると、スペクトルの測定には、低温では高いエネルギー分解能が必要であり、高温では高い S/N 比が必要である。この方法の実現可能性を決定し、測定の誤差を評価するためには、100 K 付近の中間範囲の温度が測定に最も適していることが示唆される。この温度領域は、極

低温システムの冷媒として液体窒素を使用して得ることができる。

### 4. 研究成果

フィッティングではまず、測定された光電子スペクトルの強度を再スケールしなければならない。

$$I = A \cdot f(\varepsilon - E_F, T) + B$$

Au のバンド構造を参照すると、Au(110) の法線方向の光電子スペクトルから測定した DOS をフェルミ準位の付近で一定とみなした。フェルミ準位付近の放出電子の運動エネルギーは十分に高く、効率を無視する二次電子の DOS 効果は無視できない場合、DOS は帯域分散の微分  $dE/dk$  から推定され<sup>[1]</sup>、スペクトルは DOS 定量化によって規格化されるべきである。この研究では、ベース値 B は一定であった。変数  $T$  と  $E_F$  のそれぞれについて、二次元最小二乗法を用いてパラメータ A と B を計算した。この手順の変数  $T$  は、測定された温度ではなく、FD 分布関数を変更するために使用されるダミーパラメータです。決定された A、B、および  $E_F$  値で、正規化されたスペクトルが  $E_F$  に対して再スケールされた。

FD 分布関数を正しいエネルギー分解能  $\Delta E_1$  で正規化スペクトルに適合させるために、分散  $\sigma_1^2$  (標準偏差  $\sigma_1 = \Delta E_1 / 2$ ) の以下のガウス分布を使用した。

$$G(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_1^2}\right) dx$$

ガウス分布関数を FD 分布関数に以下のように畳み込み積分した。

$$FDG(E; T, \Delta E_1) = \int f(\varepsilon, T) G(E - \varepsilon) d\varepsilon$$

しかし、この関数のフィッティングは極小値に収束しない。したがって、フィッティングパラメータ  $T$  と  $\Delta E_1$  の最適値を見つけることができなかった。これは、観測されたスペクトルの広がり、ガウス関数のみでは表現できないことを示唆している。一般に、振動子からの放射の強度スペクトルはローレンツ系の形をしている<sup>[2]</sup>。光電子スペクトルの広がりには、ガウス成分とローレンツ成分の両方が含まれる可能性がある。このため、本研究では分散  $\sigma_2^2$  (標準偏差  $\sigma_2 = \Delta E_2 / 2$ ) のローレンツ分布を用いた。

$$L(x)dx = \frac{1}{\pi} \frac{\sigma_2}{x^2 + \sigma_2^2} dx$$

ローレンツ分布関数をガウス分布関数と同様に FD 分布関数に畳み込み積分し、

$$FDL(E;T,\Delta E_2) = \int f(\varepsilon,T)L(E-\varepsilon)d\varepsilon$$

FDG 関数とこの新しいFDL 関数を結合係数  $\gamma$  で線形結合させ、フィッティング関数に用いた。

$$I(E;\gamma,T,\Delta E_1,\Delta E_2) = \gamma FDG + (1-\gamma)FDL$$

4 つの変数  $\gamma$ ,  $T$ ,  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$  をフィッティングパラメータとして最小二乗法を計算した。各変数  $T$ ,  $\Delta E_1$  および  $\Delta E_2$  をそれぞれ 1K, 0.1meV, および 0.1meV 毎に変化させて計算した。

フィッティングの精度は  $\chi^2$  関数を用いて評価した。

$$\chi^2(T) = \frac{n-m}{S_0} S(T)$$

ここで、 $n$  と  $m$  はそれぞれデータ数とパラメータ数である。 $S$  は、最小二乗法で計算された最適値に固定された  $T$  以外の 3 つの他のフィッティングパラメータを有する  $T$  の関数としての最小二乗の和を表す。 $S_0$  は、4 つのパラメータすべてが同じように固定された最小二乗の和です。 $\Delta\chi^2$  は  $T$  の関数として計算され、ここでは最適温度である。

$$\Delta\chi^2 = \chi^2(T) - \chi^2(\hat{T})$$

$\Delta\chi^2 = 1$  の場合、信頼度は 68.3% に及ぶ。

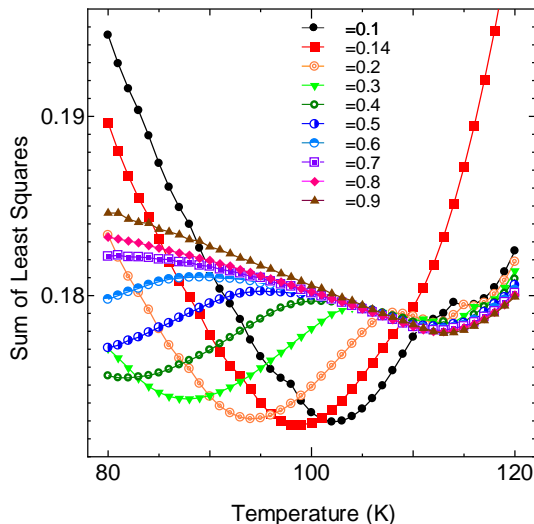


図 1 . 最小二乗法による光電子スペクトルのフィッティング結果

液体窒素温度で測定した光電子スペクトルのフィッティングの結果を図 1 に示す。曲線は、 $\gamma$  の様々な値に対する温度  $T$  の関数としての最小二乗の和を示す。各曲線は、80~120K の温度範囲における極小値を示す。最小二乗の最小値は、 $\gamma = 0.14$  で 99 K であった。最適値はシリコンダイオードセンサ  $T_R =$

98.5 ± 0.5 K で良く一致した値であった。また、最小二乗法によるフィッティングによれば、最適温度でのエネルギー分解能は  $\Delta E_1 = 68.7\text{meV}$  および  $\Delta E_2 = 0.9\text{meV}$  であった。(図 2 挿入図)。得られたフィッティング曲線は、図 2 に示す。 $\chi^2$  分析は、フィッティングにおける算出温度が、偏差  $\Delta\chi^2 = 1$  で ± 2.1 K であることを示す。

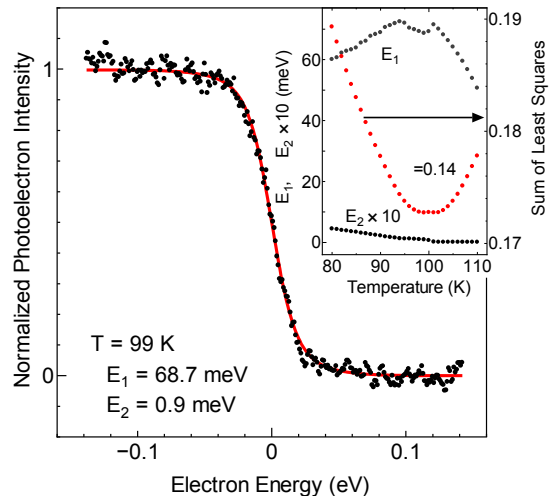


図 2 . 光電子スペクトルとフィッティング最適関数。 $\gamma = 0.14$  のときのエネルギー分解能  $\Delta E_1$  と  $\Delta E_2$  (挿入図)

2 つのエネルギー分解能は、本研究で使用される電子分析装置のスリット幅と通過エネルギーの組み合わせを考慮すると妥当な数値である。スペクトルの広がりや寄与する 2 種類の分布は、エネルギー分解能の 2 種類の分類を示唆している。ガウス関数形状の線幅は、装置関数や表面状態によって生じる場合であり、ローレンツ関数形状の線幅は、光学および原子的な広がりによって引き起こされる可能性がある。

より小さい偏差 < 1 K を得るためには、エネルギー分解能によるスペクトルの広がりや寄与する 2 種類の分布は、エネルギー分解能の 2 種類の分類を示唆している。ガウス関数形状の線幅は、装置関数や表面状態によって生じる場合であり、ローレンツ関数形状の線幅は、光学および原子的な広がりによって引き起こされる可能性がある。

#### <引用文献>

- J. Kroger, T. Greber, T. J. Kreuz, and J. Osterwalder, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 113, 241 (2001).
- S.S. Mann, B.D. Todd, J.T. Stuckless, T. Seto, and D.A. King, Chem. Phys. Lett. 183, 529 (1991).
- I. Kinoshita and J. Ishii, AIP Conf. Proc. 1552, 915 (2013).
- I. Kinoshita and J. Ishii, Int. J. Thermophys. 32, 1387 (2011).

C. Kittel and H. Kroemer, Thermal Physics (W. H. Freeman and Co., New York, 1980) 2nd ed., p. 153.

J. Fischer, M. de Podesta, K. D. Hill, M. Moldover, L. Pitre, R. Rusby, P. Steur, O. Tamura, R. White, and L. Wolber, Int. J. Thermophys. 32, 12 (2011).

S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy - Principles and Applications (Springer, Heidelberg, 1995) 2nd ed., p. 146.

N. V. Smith, Phys. Rev. B 9, 1365 (1974).

J. E. Inglesfield and E. W. Plummer, in Angle-Resolved Photoemission Theory and Current Applications, ed. S. D. Kevan (Elsevier, Amsterdam, 1992) Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 74, p. 15.

G. Ertl and J. Kupperts, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, (Wiley-VCH, Weinheim, 1985) 2nd ed., p. 7.

D. A. Papaconstantopoulos, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, From Z = 1 To Z = 112. (Springer, New York, 2015) 2nd ed., p. 295.

H. Kuzmany, Solid-State Spectroscopy An Introduction (Springer, Heidelberg, 1998) p. 19.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Ikuo Kinoshita, Chiharu Tsukada, Kohei Ouchi, Eiichi Kobayashi, and Juntaro Ishii, A method for atomic-level noncontact thermometry with electron distribution; Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 2017, pp. 048004-1 - 048007-3.

DOI: 10.7567/JJAP.56.048004

[学会発表](計2件)

Ikuo Kinoshita, A surface sensitive probe of thermodynamic temperature based on photoelectron spectroscopy; The 11th asian thermophysical properties conference(国際学会), Oct. 6, 2016, Pacifico Yokohama Annex Hall, Yokohama, Japan.

Ikuo Kinoshita, An advanced spectral fitting approach for photoelectron thermometry; TEMPMEK02016(国際学会), Jun. 26, 2016, Zakopane, Poland.

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

木下 郁雄 (KINOSHITA, Ikuo)

横浜市立大学・大学院生命ナノシステム科学研究科・准教授

研究者番号：60275021

### (2)連携研究者

石井 順太郎 (ISHII, Juntaro)

産業技術総合研究所・計測標準研究部門・研究室長